

**PRODUCTION OF INORGANIC INGREDIENT FOR FIBER**

Patent Number: JP2000290827  
Publication date: 2000-10-17  
Inventor(s): IGARASHI HIROSHI  
Applicant(s): MIZUSAWA IND CHEM LTD  
Requested Patent: ☐ JP2000290827  
Application Number: JP19990098148 19990405  
Priority Number(s):  
IPC Classification: D01F1/10; C01B33/38; C01B35/12  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing an inorganic ingredient for fiber excellent in dispersibility and dispersion stability of ingredient particles, free from the generation of coagulants even when added to a fiber dope, free from the generation of yarn cutting, and the like, during spinning into fiber, and at the same time, capable of effectively exhibiting characteristic performances of the ingredient such as excellent flame resistance, deodorant activity and antibacterial activity in a state where it is compounded in fiber.

**SOLUTION:** This production method is characterized in that a zinc and/or magnesium-containing inorganic compound is crushed by wet milling in an aprotic polar solvent at a concentration of 1-80 wt.% so that the volume average particle diameter (D50) is 0.1-1.0  $\mu\text{m}$ , and the ratio of the particles having particle sizes of 2  $\mu\text{m}$  or more is 10 vol.% or less.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-290827

(P2000-290827A)

(43) 公開日 平成12年10月17日 (2000.10.17)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード (参考)
D 0 1 F 1/10		D 0 1 F 1/10	4 G 0 7 3
C 0 1 B 33/38		C 0 1 B 33/38	4 L 0 3 5
	35/12	35/12	C
// D 0 1 F 6/54		D 0 1 F 6/54	A

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平11-98148	(71) 出願人	000193601 水澤化学工業株式会社 東京都中央区日本橋室町4丁目1番21号
(22) 出願日	平成11年4月5日 (1999.4.5)	(72) 発明者	五十嵐 宏 東京都中央区日本橋室町四丁目1番21号 水澤化学工業株式会社内
		(74) 代理人	100067183 弁理士 鈴木 郁男
		Fターム (参考)	4G073 BA10 BA52 BB37 CA06 CE06 FD25 FF04 GA11 UB22 UB33 4L035 EE11 EE14 EE20 JJ01 KK01 KK03 KK05

(54) 【発明の名称】 繊維用無機配合剤の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 配合剤粒子の分散性や分散安定性に優れていると共に、繊維形成用ドープに配合したときにも凝集を生じることがなく、また繊維への紡糸に際しても、糸切れなどが発生することがなく、しかも繊維に配合した状態で優れた難燃性能、消臭性能、抗菌性能などの配合剤本来の性能が有効に発現される繊維用無機配合剤の製造方法を提供する。

【解決手段】 亜鉛系及び／またはマグネシウム系の無機化合物を、非プロトン性極性溶媒中1乃至80重量%の濃度で、体積基準平均粒径 ( $D_{50}$ ) が0.1乃至1.0  $\mu\text{m}$  で且つ2  $\mu\text{m}$  以上の粒度のものが10体積%以下となるように湿式粉碎することを特徴とする繊維用無機配合剤の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 抗菌性、消臭性または難燃性を有する亜鉛系及び／またはマグネシウム系の無機化合物を、非プロトン性極性溶媒中1乃至80重量%の濃度で、体積基準平均粒径 ( $D_{50}$ ) が0.1乃至1.0 $\mu\text{m}$ で且つ2 $\mu\text{m}$ 以上の粒度のものが10体積%以下となるように湿式粉碎することを特徴とする繊維用無機配合剤の製造方法。

【請求項2】 前記無機化合物が含アルミニウムフィロケイ酸亜鉛である請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 前記無機化合物がヒドロキシスズ酸亜鉛である請求項1に記載の製造方法。

【請求項4】 前記無機化合物がホウ酸亜鉛である請求項1に記載の製造方法。

【請求項5】 前記無機化合物がホウ酸マグネシウムである請求項1に記載の製造方法。

【請求項6】 前記無機化合物の湿式粉碎を該無機化合物の吸油量の2.0倍量以上の非プロトン性極性溶媒の存在下に行う請求項1乃至5の何れかに記載の製造方法。

【請求項7】 非プロトン性極性溶媒がジメチルホルムアミドである請求項1乃至6の何れかに記載の製造方法。

【請求項8】 湿式粉碎を酸化剤の存在下に行う請求項1乃至7の何れかに記載の製造方法。

【請求項9】 酸化剤が過酸化水素である請求項8に記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、繊維用無機配合剤の製造方法に関するもので、より詳細には、配合剤粒子の分散性や分散安定性に優れていると共に、繊維形成用ドープに配合したときにも凝集を生じることがなく、また繊維への紡糸に際しても、糸切れなどが発生することがなく、しかも繊維に配合した状態で優れた難燃性能、消臭性能、抗菌性能などの配合剤本来の性能が有効に発現される繊維用無機配合剤の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】合成繊維は、繊維としての諸物性には優れているものの、難燃性能、消臭性能、抗菌性能などの性能に欠けており、これらの性能を付与するために、繊維形成用のドープに無機配合剤を配合することが広く行われている。

【0003】ケイ酸亜鉛系化合物が、消臭性能と抗菌性能とを有し、これを繊維中に配合することは古くから知られている。例えば、特開平2-99606号公報には、酸化亜鉛と二酸化珪素の重量比率が1:5~5:1からなる大部分がアモルファスな構造であるケイ酸亜鉛の実質的に無定形な平均粒子径が5 $\mu\text{m}$ 以下の無機微粒子と、融点が10℃よりも低くかつ25℃以下での粘度

が10ボイズ以上を有する液状ポリエステル系化合物との混合物が、融点150℃以上の熱可塑性ポリマー中に分散していることを特徴とする消臭性及び抗菌性を有する繊維が記載されている。

【0004】また、特開平8-246334号公報には、抗菌・消臭性多孔質セラミックス系粉末加工剤を繊維用樹脂バインダーと共に布帛に付与した抗菌消臭性布帛が記載されている。

【0005】更に、特開平9-87924号公報には、アクリル系合成繊維において、平均粒径0.5~10 $\mu\text{m}$ のケイ酸金属塩またはアルミノケイ酸金属塩を有効成分とする微粉末を0.5~20.0重量%含有していることを特徴とする消臭・抗菌性アクリル系合成繊維が記載されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記繊維用無機配合剤、特に亜鉛系やマグネシウム系の配合剤は、樹脂溶液中での分散性が未だ不十分であり、粒子相互の凝集傾向もあり、例えば繊維への成形に際して、オリフィスの詰まりを生じたり、糸切れを起こす傾向があり、その改善が強く要求されている。更に、難燃性能、消臭性能、抗菌性能などの配合剤本来の性能の維持も重要な課題であり、繊維への配合に適した微細粒径では、これらの性能が低下したり、或いはその持続性が失われたりする傾向もある。

【0007】したがって、本発明の目的は、配合剤粒子の分散性や分散安定性に優れていると共に、繊維形成用ドープに配合したときにも凝集を生じることがなく、また繊維への紡糸に際しても、糸切れなどが発生することがなく、しかも繊維に配合した状態で優れた難燃性能、消臭性能、抗菌性能などの配合剤本来の性能が有効に発現される繊維用無機配合剤の製造方法を提供するにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、抗菌性、消臭性または難燃性を有する亜鉛系及び／またはマグネシウム系の無機化合物を、非プロトン性極性溶媒中1乃至80重量%の濃度で、体積基準平均粒径 ( $D_{50}$ ) が0.1乃至1.0 $\mu\text{m}$ で且つ2 $\mu\text{m}$ 以上の粒度のものが10体積%以下となるように湿式粉碎することを特徴とする繊維用無機配合剤の製造方法が提供される。

【0009】本発明が対象とする原料無機化合物は、抗菌性、消臭性または難燃性を有するものであり、後に例示するような亜鉛系或いはマグネシウム系の化合物であれば何れでもよいが、特に効果の著しいものとして、含アルミニウムフィロケイ酸亜鉛、ヒドロキシスズ酸亜鉛、ホウ酸亜鉛、ホウ酸マグネシウム或いはこれらの組合せが挙げられる。また、非プロトン性極性溶媒としては、後に例示するものが何れも使用可能であるが、特に

効果の著しいものとして、ジメチルホルムアミド (DMF) が挙げられる。湿式粉碎の際の原料無機化合物の濃度は1乃至80重量%、好ましくは20乃至60重量%、更に好ましくは30乃至60重量%であり、前記粒度分布となるように粉碎するには、該無機化合物の吸油量の2.0倍量以上、特に2.0乃至7.0倍量の非プロトン性極性溶媒の存在下に湿式粉碎を行うことが特に好ましい。本発明における湿式粉碎は、酸化剤、特に過酸化水素の存在下に行うことにより、製造から繊維ドープへの配合までの間に長時間の経時があっても、配合剤の着色傾向を防ぐことができる。

#### 【0010】

【発明の実施形態】〔作用〕本発明は、亜鉛系及び／またはマグネシウム系の無機化合物を、非プロトン性極性溶媒中1乃至80重量%の濃度で、湿式粉碎すると、体積基準平均粒径 ( $D_{50}$ ) が0.1乃至1.0 $\mu\text{m}$ で且つ2 $\mu\text{m}$ 以上の粒度のものが全体の10体積%以下となる粒度分布のスラリーを製造することが可能であること、上記粒度分布を有する配合剤のスラリーは配合剤粒子の分散性や分散安定性に優れていると共に、繊維形成用ドープに配合したときにも凝集を生じることがなく、また繊維への紡糸に際しても、糸切れなどが発生することがなく、しかも繊維に配合した状態で優れた難燃性能、消臭性能、抗菌性能などの配合剤本来の性能が有効に発現されることの知見に基づくものである。

【0011】非プロトン性極性溶媒とは、活性水素を有しない極性溶媒と定義されるが、この非プロトン性極性溶媒中で亜鉛系及び／またはマグネシウム系の繊維用無機配合剤を湿式粉碎を行うと、平均粒子径がサブミクロンであり、しかも2 $\mu\text{m}$ 以上の粗粒分の含有量の著しく少ない粒子の比較的稳定なスラリーが得られることが分かった。

【0012】無機物を微粉碎する手段として湿式粉碎は周知の手段であるが、後述する比較例に示すとおり、亜鉛系及び／またはマグネシウム系の繊維用無機配合剤を水中で湿式粉碎した場合には、平均粒子径が2 $\mu\text{m}$ 程度に留まり、サブミクロン粒子に微細化することは困難である。また、湿式粉碎により形成される粒子は凝集傾向があり、分散性にも分散安定性にも欠けている。

【0013】これに対して、亜鉛系及び／またはマグネシウム系の無機化合物を、ジメチルホルムアミド (DMF) のような非プロトン性極性溶媒中で湿式粉碎すると、上述したサブミクロン粒子に微粉碎することが可能となると共に、形成されるスラリーは粒子の分散性及び分散安定性に優れているという利点が達成されるものである。このスラリーにおいては、スラリー調製後の経時により粒子の沈降を生ずる場合もあるが、この場合でもスラリーに軽度の攪拌を加えることにより、沈降粒子は容易にもとの状態に再分散するものであって、分散性に優れていることが分かる。加えて、DMFのような非

ロトン性極性溶媒は、例えばアクリル繊維等を製造するためのドープの溶媒であり、繊維用無機配合剤を湿式粉碎したスラリーをそのまま紡糸用ドープの調製に用いることができるという利点も達成される。

【0014】本発明では、亜鉛系及び／またはマグネシウム系の無機化合物を、濃度が1乃至80重量%、好ましくは20乃至60重量%、更に好ましくは30乃至60重量%という濃度で、湿式粉碎に付する。濃度が80重量%を超えると湿式粉碎の利点がなくなって、サブミクロンの粒子を得ることが困難となりやすい。湿式粉碎は、微細物質の破壊は、乾燥状態よりも湿潤状態の方が起こりやすく、乾式に比して効率も高く、微粉も得やすいという原則に基づくものであるが、濃度80重量%以上では、もはや粉碎に適した湿潤状態とはいえないためと認められる。

【0015】また、湿式粉碎は、原料無機化合物の吸油量 (JIS, K. 5101. 19) の2.0倍量以上、特に2.0乃至7.0倍量の非プロトン性溶媒の存在下で行うことが、粉碎効率の点で最も好適である。即ち、湿式粉碎の効率は、原料無機化合物の吸油量にも関連しており、この吸油量に比して溶媒量が多いと、原料無機化合物が多量の溶媒を吸収してしまい、また吸油量に比して溶媒量が少ないと、原料無機化合物が吸収する溶媒量が著しく少量となり、何れの場合にも、粉碎に適した湿潤状態ではなくなる傾向がある。尚、本発明において、吸油量のa倍量の溶媒量とは、例えば原料無機化合物の吸油量を b ml/100gとしたとき、100 gの原料無機化合物に対する溶媒量が (a×b) ml であることを意味する。

【0016】〔原料無機化合物〕本発明において用いる原料無機化合物は、抗菌性、消臭性または難燃性を有する亜鉛系或いはマグネシウム系の化合物であり、これに限定されるものではないが、例えば、難燃性に優れている下記式 (1) :



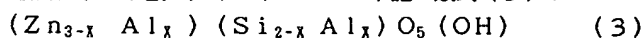
式中、Mは、ZnまたはMgを示す、で表されるヒドロキシ錫酸亜鉛乃至マグネシウム、難燃性に優れている下記式 (2) :



で表される錫酸亜鉛、同じく難燃性に優れているホウ酸亜鉛乃至マグネシウムなどのホウ酸塩、更に消臭性や抗菌性に優れている各種のケイ酸質化合物、例えば含アルミニウムフィロケイ酸亜鉛、ヘミモルファイト型ケイ酸亜鉛、ソーコナイト型ケイ酸亜鉛、フィロケイ酸亜鉛、フィロケイ酸マグネシウムなどの結晶質ケイ酸化合物や、アモルファスのケイ酸亜鉛乃至ケイ酸マグネシウムなどの非晶質ケイ酸化合物、また消臭性を有する酸化亜鉛等を例示することができる。

【0017】本発明においては、消臭性、抗菌性、難燃性などの特性の持続性が良好であり、且つ粒子同士の凝

集傾向が少なく、微細分散性や分散安定性に優れているという見地から、含アルミニウムフィロケイ酸亜鉛、ヒドロキシスズ酸亜鉛、ホウ酸亜鉛、ホウ酸マグネシウム



式中、 $x$ は0.1乃至1.75の数である、で表される化学構造を有する二層構造のフィロアルミノケイ酸塩であって、一般にフライボタイトと呼ばれるものである。即ち、この化学構造では、シリカの四面体層SiがAlで置換され、これをバランスするため、 $ZnO_6$ の八面体層のZnの一部がやはりAlで置換され、これらが二層に積層されたものを基本骨格とし、この基本骨格が場合によりC軸方向に積層された構造を有するものである。

【0019】このような合成フライボタイトの製造は、特開昭61-10021号、61-275128号、及び61-275127号公報に記載されているとおり、(A)シリカ或いは反応条件下にシリカを生成し得るケイ素化合物、(B)亜鉛華、水酸化亜鉛或いは反応条件下に水酸化亜鉛を生成し得る亜鉛化合物、及び(C)アルミナ水和物、水酸化アルミニウム或いは反応条件下でこれらを生成し得るアルミニウム化合物、を酸化物として表わした三成分組成比で、 $SiO_2$  5~45モル%、 $ZnO$  35~65モル%及び $Al_2O_3$  0~60モル%に相当する量比で、水分の存在下に反応させることにより行われる。反応は、上記反応体混合物から一旦沈殿を生成させ、この沈殿を加熱することにより、或いは反応体混合物をオートクレーブ中で水熱処理することにより得られる。勿論、本発明はこの製造法によるものに限定されない。

【0020】上記含アルミニウムフィロケイ酸亜鉛は、非晶質シリカとの複合体の形で用いることもできる。この複合体は、非晶質で多孔質のシリカとその一次粒子表面に形成された含アルミニウムフィロケイ酸亜鉛層とからなり、全体として三成分組成比で、 $SiO_2$  : 5乃至80モル%、 $ZnO$  : 5乃至65モル%、 $Al_2O_3$  : 1乃至60モル%の組成を有している。この複合体では、非晶質シリカの細孔中或いは一次粒子表面上に、含アルミニウムフィロケイ酸亜鉛の層が形成されるため、複合体における含アルミニウムフィロケイ酸亜鉛は結晶が発達してなく、非晶質乃至低結晶性であるという特徴がある。この複合体のタイプは含アルミニウムフィロケイ酸亜鉛は、樹脂への配合が容易でありながら、活性であるという特徴がある。この複合体は、特公平5-79602号公報に記載されているとおり、シリカのゾル乃至ゲル分散体中で、含アルミニウムフィロケイ酸亜鉛を製造することにより、容易に得られる。

【0021】上述した原料無機化合物は、一般に、所定の反応液中に分散したスラリーの形で得られ、これを濾過、洗浄、乾燥し、次いでジェットミル等の粉砕機で乾式粉砕して粒状物の形で使用に供されるが、平均粒径が

或いはこれらの組合せが最も好適に使用される。

【0018】尚、含アルミニウムフィロケイ酸亜鉛は、下記一般式(3)：

1. 5~3 $\mu m$ 程度であり、且つ6~8 $\mu m$ 程度の大径の粒子を多く含んでいる。従って、これをそのまま繊維用配合剤として用いたのでは、紡糸の際に糸切れ等のトラブルを生じる。また、乾式粉砕では、これよりも微粒に粉砕することは困難である。しかるに、本発明にしたがって湿式粉砕を行うことにより、繊維用配合剤に適した微細粒子に微粉砕される。

【0022】また、これらの原料無機化合物は、非プロトン性極性溶媒に混合しての湿式粉砕に先立って、必要により、各種の有機分散剤を混合して表面処理を行っておくこともできる。このような有機分散剤としては、平均分子量が10000以下、特に400乃至6000のポリエーテル、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリオキシエチレン/ポリオキシプロピレン共重合体；或いはグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、マンニトール、ソルビトール等へのエチレンオキサイド付加物を例示することができ、特にポリエチレングリコールが好適である。この有機分散剤は、一般に、原料無機化合物当り0.5乃至10重量%の範囲で使用される。中でも、前述した結晶性ケイ酸亜鉛化合物、特に含アルミニウムフィロケイ酸亜鉛は、ポリエチレングリコールを用いての表面処理により、その分散性、分散安定性を著しく向上させることができる。

【0023】(非プロトン性極性有機溶媒)非プロトン性極性有機溶媒としては、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMA)、ジメチルスルフォキシド(DMS)、テトラヒドロフラン(THF)、アセトンなどが挙げられ、これらの溶剤は、高分子の溶解性、溶剤の回収性、取り扱いの点で優れている。中でも、DMFは、アクリル繊維の紡糸工程で用いられるドーパの溶剤として用いられる。従って、DMFを用いて湿式粉砕を行った場合には、得られるスラリーを、そのままアクリル繊維紡糸工程のドーパ中に混合できるという利点がある。

【0024】(湿式粉砕)本発明によれば、前述した原料無機化合物を、所定量の非プロトン性極性有機溶媒と混合して、1乃至80重量%の濃度の液の中で湿式粉砕を行う。この湿式粉砕は、チューブミル、ボールミル等の粉砕機を用いて行われ、先に述べた様に、体積基準平均粒径( $D_{50}$ )が0.1乃至1.0 $\mu m$ で且つ2 $\mu m$ 以上の粒度のものが全体の10体積%以下となるまで行われる。粉砕時間は、通常、2乃至80時間程度であり、温度は室温で十分である。もし加温をしながら粉砕を行った配合剤では、繊維の紡糸を行うときに紡糸性が落ち

るので好ましくない。

【0025】また、この湿式粉碎は、酸化剤、特に過酸化水素を、前記液中に混合し、この酸化剤の存在下で行うことが好ましい。即ち、湿式粉碎により、前記無機化合物が繊維用配合剤として適した微粒子状に分散したスラリーが得られるが、このスラリー（或いはその乾燥品）を長時間放置しておくと、該配合剤が着色する傾向がある。しかるに、上記のような酸化剤の存在下で湿式粉碎を行うと、このような着色傾向が有効に防止できる。酸化剤は、原料無機化合物当たり、0.5乃至10重量%、特に0.5乃至5重量%の量で使用するが好ましい。上記範囲よりも少量の場合には、着色防止が有効に行われず、また上記範囲よりも多量に使用しても、着色防止性の向上は認められず、むしろ得られた無機配合剤の諸特性に悪影響を与えるおそれがある。酸化剤としては、過酸化水素以外にも、過硫酸カリウム、サラン粉、蟻酸等、種々のものがあるが、非プロトン性溶媒に溶解し且つ着色防止性が高いという点で、過酸化水素が最も好適である。尚、酸化剤は無機配合剤の製造後、つまり原料無機化合物を、非プロトン性極性有機溶媒中で湿式粉碎を行った後に酸化剤を添加して行っても同様の効果がある。

【0026】〔用途〕上記のようにして得られた微粒の繊維用配合剤を含むスラリーは、これをそのまま、或いは濾過、洗浄及び乾燥を行って前述した粒度分布を有する粉末の形で、繊維形成性高分子に配合して、消臭性、抗菌性、難燃性等の特性を有する機能性繊維とする。

【0027】繊維としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等から成るオレフィン繊維、ポリビニルアルコール繊維、ポリ塩化ビニル繊維、塩化ビニリデン樹脂繊維、アクリル繊維、塩化ビニル・塩化ビニリデン共重合体繊維、ナイロン6、ナイロン6-6等のポリアミド繊維、ポリエチレンテレフタレート等の熱可塑性ポリエステル繊維、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂繊維、アラミド繊維、液晶ポリエステル繊維、アセテート繊維等が挙げられる。

【0028】これらの繊維は、繊維を構成する高分子の種類に応じて、熔融紡糸、乾式紡糸、湿式紡糸等の手段で製造されるが、本発明の繊維用配合剤は、紡糸に先立って、これらの高分子中に一様に分散させて配合する。即ち、熔融紡糸すべき高分子には、練り混みにより配合すればよく、また乾式紡糸や湿式紡糸すべき高分子に対しては、紡糸用ドーブに剪断攪拌等により分散させればよい。

【0029】繊維形成用高分子に対する配合剤の配合量は、用途や要求される特性によっても相違するが、一般的にいて、繊維形成性高分子100重量部当たり、1乃至30重量部、特に2乃至30重量部の量で含有されるのが、消臭性、抗菌性、難燃性等の性能と繊維の性能とのバランスの点で好適である。

【0030】また、上述した湿式粉碎により得られた本発明の繊維用配合剤は、非プロトン性極性有機溶媒及び非プロトン性極性有機溶媒に可溶性繊維形成性高分子から成る繊維形成用ドーブに有利に適用することができる。即ち、本発明の繊維用配合剤は、非プロトン性極性有機溶媒に極めて容易にしかも微細にしかも安定に分散する性能を有するので、糸切れのない繊維製品を製造することが可能となるばかりか、湿式粉碎により得られたスラリーの形で、そのままドーブに配合できる。

【0031】上記溶媒に溶解可能な繊維形成用高分子、即ち、ドーブの溶媒として非プロトン性有機溶媒（例えばDMF）が使用される繊維形成用高分子の代表的なものとして、アクリロニトリル系高分子を挙げることができる。アクリロニトリル系高分子としては、アクリロニトリルの単独重合体や共重合体、これらの単独重合体や共重合体と他の重合体とのブレンド物などを挙げることができる。アクリロニトリル系高分子は全体あたり40重量%以上、特に60重量%以上のアクリロニトリル単位を含有することが好ましい。

【0032】アクリロニトリルと共重合される単量体としては、次のものが挙げられる。例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸n-アミルなどの(メタ)アクリル酸エステル類。スチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニルなど。アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等。(メタ)アクリルアミド等。(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルエステル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピルエステル、アクリル酸プロピレングリコールモノエステル等。(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸n-ブチルアミノエチル、ビニルピリジン、2-ビニル-5-エチルピリジン、(メタ)アクリル酸オキサゾリルエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルアミノエチル等。(メタ)アクリル酸グリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ブタンモノオキシド等。(メタ)アクリルアミドのジメチロール化物や、そのエーテル化物、例えばエチルエーテル化物或いはブチルエーテル化物等。スチレンスルホン酸など。

【0033】一方、上記アクリロニトリル系重合体とブレンドされる他の重合体としては、アセチルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース、アセチルブチルセルロースなどのセルロース誘導体や、塩化ビニル系重合体などが挙げられる。

【0034】繊維形成用のドーブを製造するには、非プロトン性極性溶媒中に湿式粉碎で得られた無機配合剤スラリーを攪拌下に分散させる。この無機配合剤のスラリーには、分散安定化のために少量のアクリロニトリル系

重合体をあらかじめ溶解させておくことができる。これとは別に、繊維形成用のアクリロニトリル系高分子を非プロトン性極性溶媒に溶解させ、この溶液に、紡糸の直前に、配合剤スラリーを混合することにより、ドーパを形成することができる。

【0035】以上、繊維形成用ドーパの調製の仕方をアクリロニトリル系高分子を例にとりて説明したが、この調製手段は、他の繊維用的高分子に対しても同様に適用できる。また、紡糸手段は公知であり、これら公知の手段が本発明にも適用できる。更に、前述したドーパには、分散性、分散安定性が良好であり、紡糸に際して糸切れを生じないという本発明の利点が損なわれない範囲で、それ自体公知の他の配合剤、例えば抗菌剤、難燃剤、消臭剤等を配合できる。

【0036】

【実施例】以下の実施例及び比較例により本発明を説明する。実施例及び比較例における物性測定は以下の測定

試料A：含アルミニウムフィロケイ酸亜鉛（水澤化学製ミズカナイト）

化学組成： $5.1\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7.6\text{ZnO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

平均粒径： $8.484\mu\text{m}$ （ $2\mu\text{m}$ 以上は99.8体積％）

吸油量：70ml/100g

試料B：ヒドロキシ錫酸亜鉛（市販品）

化学組成： $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$

平均粒径： $1.595\mu\text{m}$ （ $2\mu\text{m}$ 以上は64.5体積％）

吸油量：40ml/100g

試料C：ホウ酸亜鉛（市販品）

化学組成： $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

平均粒径： $3.994\mu\text{m}$ （ $2\mu\text{m}$ 以上は81.6体積％）

吸油量：35ml/100g

【0039】（実施例1）試料A（含アルミニウムフィロケイ酸亜鉛）500gと、ジメチルホルムアミド（DMF）1160gとを5Lのポットミルに入れ（試料濃度：30重量％）、室温で12時間湿式粉碎を行った。得られたスラリー中の試料Aの粒度分布（体積基準平均粒径 $D_{50}$ 及び $2\mu\text{m}$ 以上の粗粒の体積％）を測定した。結果を表1に示す。

【0040】（実施例2）試料A（含アルミニウムフィロケイ酸亜鉛）664gと、DMF996gとを5Lのポットミルに入れ（試料濃度：40重量％）、室温で12時間湿式粉碎を行った。得られたスラリー中の試料Aの粒度分布を実施例1と同様に測定し、その結果を表1に示す。

【0041】（実施例3）試料B（ヒドロキシ錫酸亜鉛）500gと、DMF1160gとを5Lのポットミルに入れ（試料濃度：30重量％）、室温で12時間湿式粉碎を行った。得られたスラリー中の試料Bの粒度分布を実施例1と同様に測定し、その結果を表1に示す。

【0042】（実施例4）試料B（ヒドロキシ錫酸亜鉛）664gと、DMF996gとを5Lのポットミルに入れ（試料濃度：40重量％）、室温で6時間湿式粉

方法で行った。

【0037】（1）化学組成

JIS.M.8855.に準拠して行った。

（2）粒度分布（体積基準平均粒径 $D_{50}$ 及び $2\mu\text{m}$ 以上の粗粒の体積％）

Coulter 社製Particle Size Analyzer Model LS230 を使用し、平均粒径を測定した。

（3）吸油量

JIS.K.5101.19に準拠して測定した。

（4）配合剤の着色

配合剤の製造における着色（黄変）については目視により以下のように評価した。

○：着色がない

△：着色が少しある

×：着色がかなりある

【0038】各実施例及び比較例では、粉碎用の無機化合物として以下のものを用いた。

砕を行った。得られたスラリー中の試料Bの粒度分布を実施例1と同様に測定し、その結果を表1に示す。

【0043】（実施例5）試料C（ホウ酸亜鉛）500gと、DMF1160gとを5Lのポットミルに入れ（試料濃度：30重量％）、室温で64時間湿式粉碎を行った。得られたスラリー中の試料Cの粒度分布を実施例1と同様に測定し、その結果を表1に示す。

【0044】（実施例6）試料C（ホウ酸亜鉛）664gと、DMF996gとを5Lのポットミルに入れ（試料濃度：40重量％）、室温で12時間湿式粉碎を行った。得られたスラリー中の試料Cの粒度分布を実施例1と同様に測定し、その結果を表1に示す。

【0045】（実施例7）試料B（ヒドロキシ錫酸亜鉛）415gと、DMF1245gとを5Lのポットミルに入れ（試料濃度：25重量％）、室温で12時間湿式粉碎を行った。得られたスラリー中の試料Bの粒度分布を実施例1と同様に測定し、その結果を表1に示す。

【0046】（実施例8）試料C（ホウ酸亜鉛）332gと、DMF1328gとを5Lのポットミルに入れ（試料濃度：20重量％）、室温で20時間湿式粉碎を行った。得られたスラリー中の試料Cの粒度分布を実施

例1と同様に測定し、その結果を表2に示す。

【0047】(実施例9) 試料A (含アルミニウムフィロケイ酸亜鉛) 500gと、ジメチルホルムアミド(DMF) 1160gとを5Lのポットミルに入れ(試料濃度: 30重量%)、さらに過酸化水素10.2g(試料当り2重量%)を加え室温で12時間湿式粉碎を行った。得られたスラリー中の試料Aの粒度分布を実施例1と同様に測定し、その結果を表1に示す。

【0048】(実施例10) 実施例4(試料として試料Bであるヒドロキシ錫酸亜鉛使用)の湿式粉碎により得られたスラリーをそのまま7日間放置した。7日間放置後のスラリーには着色がかなりあった。7日間放置後のスラリーに過酸化水素20.5g(試料当り3重量%)を加え室温で1時間湿式粉碎を行ったところ、着色が改善された。結果を表1に示す。

【0049】(実施例11) 実施例5(試料として試料Cであるホウ酸亜鉛使用)の湿式粉碎により得られたスラリーを7日間放置した。7日間放置後のスラリーには着色がかなりあった。7日間放置後のスラリーに、過酸

化水素26.3g(試料当り5重量%)を加え室温で1時間湿式粉碎を行ったところ、着色が改善された。結果を表1に示す。

【0050】(実施例12) 実施例11において過酸化水素の代わりにサラシ粉を用いた以外は、実施例11と同様に実験を行った。結果を表1に示す。

【0051】(比較例1) 試料A (含アルミニウムフィロケイ酸亜鉛) 500gと、水1160gとを5Lのポットミルに入れ(試料濃度: 30重量%)、室温で12時間湿式粉碎を行った。得られたスラリー中の試料Aの粒度分布を実施例1と同様に測定し、その結果を表2に示す。

【0052】(比較例2) 試料A (含アルミニウムフィロケイ酸亜鉛) 1411gと、DMF 249gとを5Lのポットミルに入れ(試料濃度: 85重量%)、室温で湿式粉碎を行うために試料を分散させようとしたが、粘度が高く分散できなかった。

【0053】

【表1】

	実施例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
試料	A	A	B	B	C	C	B	C	A	B	C	C
粉碎前												
平均粒径( $\mu\text{m}$ )	8.484	8.484	1.595	1.595	3.994	3.994	1.595	3.994	8.484	1.595	3.994	3.994
2 $\mu\text{m}$ 以上の体積%	99.8	99.8	64.5	64.5	81.6	81.6	64.5	81.6	99.8	64.5	81.6	81.6
試料濃度(重量%)	30	40	30	40	30	40	25	20	30	40	30	30
溶媒	DMF	DMF	DMF	DMF	DMF	DMF	DMF	DMF	DMF	DMF	DMF	DMF
溶媒量(倍)*	3.33	2.14	5.83	3.75	6.67	4.29	7.5	11.4	3.33	3.75	6.67	6.67
粉碎時間(hr)	12	12	12	6	64	12	12	20	12	6	64	64
粉碎後												
平均粒径( $\mu\text{m}$ )	0.506	0.679	0.525	0.572	0.45	0.554	0.723	1.74	0.506	0.572	0.45	0.45
2 $\mu\text{m}$ 以上の体積%	0.56	2.87	3.44	0.29	0.466	1.88	6.43	9.83	0.56	0.29	0.466	0.466
着色												
粉碎直後(酸化剤無)	○	○	○	○	△	○	○	△	—	○	○	○
粉碎後7日間経過	—	—	—	—	—	—	—	—	—	×	×	×
粉碎直後(酸化剤有)	—	—	—	—	—	—	—	—	○	○	○	△

\*溶媒量は、試料の吸油量の倍数で示した。

【0054】

【表2】

	比較例	
	1	2
試料No.	A	A
粉碎前		
平均粒径( $\mu\text{m}$ )	8.484	8.484
2 $\mu\text{m}$ 以上の体積%	99.8	99.8
試料濃度(重量%)	30	85
溶媒	水	DMF
溶媒量(倍)*	3.33	0.25
粉碎時間(hr)	12	—
粉碎後		
平均粒径( $\mu\text{m}$ )	2.52	—
2 $\mu\text{m}$ 以上の体積%	8.04	—
着色		
粉碎直後(酸化剤無)	○	—



\*溶媒量は、試料の吸油量の倍数で示した。

【0055】

【発明の効果】本発明によれば、所定量の非プロトン性極性溶媒中で、消臭性、抗菌性、難燃性などの特性を有する亜鉛系、マグネシウム系化合物を湿式粉碎することにより、 $2\mu\text{m}$ 以上の粗大な粒子をほとんど含まず、平均粒径の著しく小さい繊維用配合剤として好適な粒状物を得ることができた。得られた繊維用配合剤を配合して

得られた繊維は、消臭性、抗菌性、難燃性などの特性を持続して有しているばかりか、これらの配合剤を用いたことによる紡糸に際しての糸切れなどの問題を有効に防止することができた。また、過酸化水素の存在下で湿式粉碎を行うことにより、得られた繊維用配合剤を長期間保存しておいた場合にも、その着色を有効に防止することができる。